

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-046222  
(43)Date of publication of application : 16.02.1998

(51)Int.Cl.

H01L 29/88

(21)Application number : 07-134299  
(22)Date of filing : 31.05.1995

(71)Applicant : TEXAS INSTR INC <TD>  
(72)Inventor : SEABAUGH ALAN C  
HOSACK HAROLD H

(30)Priority

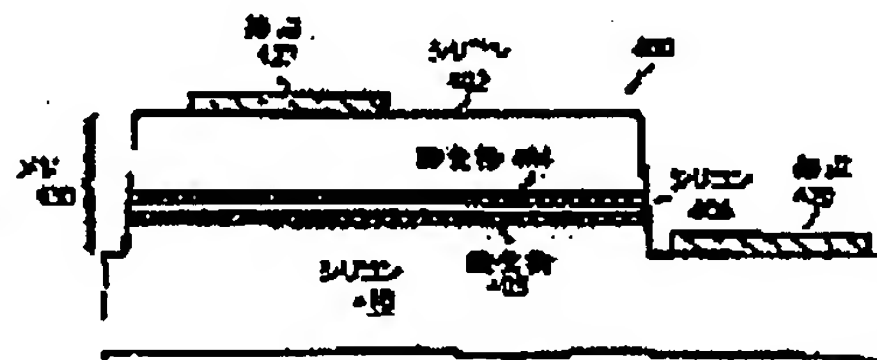
Priority number : 94 250976 Priority date : 31.05.1994 Priority country : US

(54) INJECTION SILICON RESONANCE TUNNELING DIODE AND ITS MANUFACTURING METHOD

(57)Abstract:

PURPOSE: To manufacture a resonance tunneling element with a standard silicon treatment process by forming a second tunneling barrier that is separated from a first tunneling barrier and forming a quantum well between the first and second tunneling barriers.

CONSTITUTION: A resonance tunneling diode 400 has a silicon anode 402, a silicon dioxide tunneling barrier 404, a silicon quantum well 406, and an oxide tunneling barrier 408. Also, it has a mesa structure 430 consisting of a lamination of the tunneling barriers 404 and 408 and the quantum well 406. The tunneling barriers 404 and 408 become approximately 2 nm in thickness containing each transition layer and become a region of approximately  $10 \mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$ . The quantum well 406 is as thick as approximately 4 nm and the thickness of the barriers 406 and 408 mainly affect a tunneling current intensity but does not influence a resonance level obtained by the width of a quantum well and the height of the barriers.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 31.05.2002  
[Date of sending the examiner's decision of rejection]  
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]  
[Date of final disposal for application]  
[Patent number]  
[Date of registration]  
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]  
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]  
[Date of extinction of right]

Copyright (C) 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-46222

(43) 公開日 平成8年(1996)2月16日

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

FI

技術表示箇所

H01L 29/88

H01L 29/88

S

審査請求 未請求 請求項の数 2 OL (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平7-134289

(22) 出願日 平成7年(1995)5月31日

(31) 優先権主張番号 250976

(32) 優先日 1994年5月31日

(33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 580000879

テキサス インストルメンツ インコーポ  
レイテッドアメリカ合衆国テキサス州ダラス、ノース  
セントラルエクスプレスウェイ 13500

(72) 発明者 アラン シー、シーバウグ

アメリカ合衆国テキサス州リチャードソ  
ン、ハニーサックル ドライブ 2563

(72) 発明者 ハロルド エイチ、ホサック

アメリカ合衆国テキサス州ダラス、ピスタ  
ウィロー ドライブ 6911

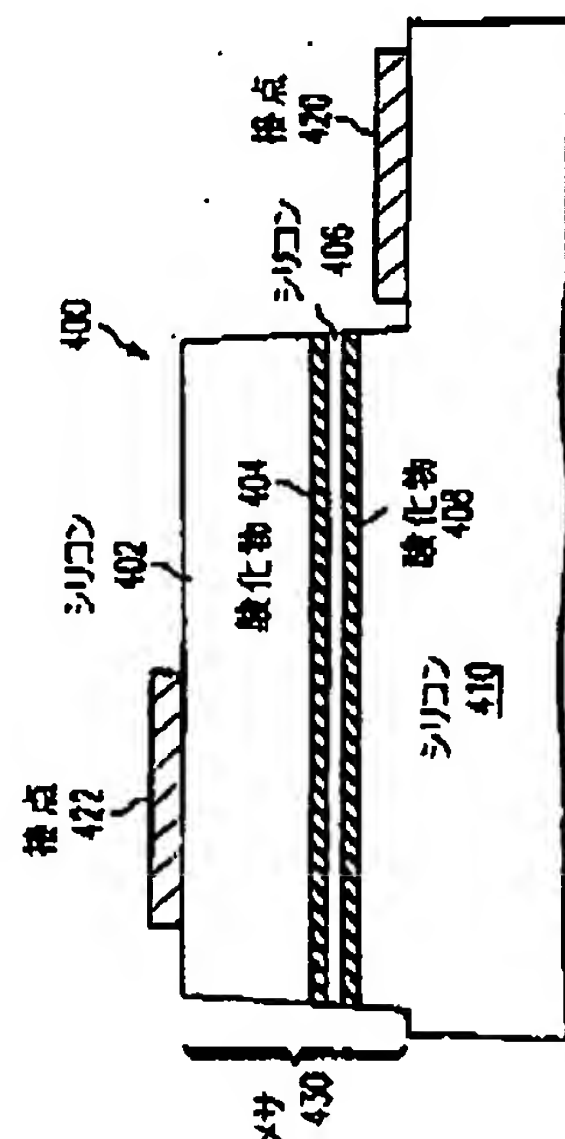
(74) 代理人 弁理士 浅村 皓 (外3名)

(54) 【発明の名称】 注入シリコン共鳴トンネリングダイオードおよびその製造方法

## (57) 【要約】

【目的】 シリコンを基にした共鳴トンネリングダイオードおよびその製造方法を提供する。

【構成】 共鳴トンネリングダイオード(400)は、シリコンの量子井戸(406)と酸化シリコンのトンネリングバリア(404、408)とで構成される。トンネリングバリアは、注入された酸素を酸化物層に分離することによって形成される。注入によって形成されたトンネリングバリア酸化物は、標準的なシリコン/酸化物材料系で共鳴トンネリング構造が得られ、共鳴トンネリング構造は、トランジスタや回路において、単位面積当たり動作する論理回路やメモリの量を増大させることができる。



(2)

特開平8-46222

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 共鳴トンネリングダイオードの製造方法であって、

(a) 半導体物質層を設けるステップと、  
(b) 第1 供与量の種を前記層に注入するステップと、  
(c) 前記供与物を、前記層内に位置する第1 トンネリングバリアに分離するステップと、

(d) 前記層内に前記第1 トンネリングバリアから離間して第2 トンネリングバリアを形成することによって、前記第1 および第2 トンネリングバリア間に量子井戸を形成するステップと、から成ることを特徴とする方法。

【請求項2】 (a) 第1 端子と、

(b) 前記第1 端子に隣接する第1 トンネリングバリアと、

(c) 前記トンネリングバリアに隣接する量子井戸と、

(d) 前記量子井戸に隣接する第2 トンネリングバリアと、

(e) 前記第2 トンネリングバリアに隣接する第2 端子と、から成り、

(f) 前記第1 端子の前記第1 トンネリングバリアとの界面は、前記第1 端子からの物質の前記第1 トンネリングバリアへの分離によって形成されることを特徴とする共鳴トンネリングダイオード。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は電子素子に関し、更に特定すれば、共鳴トンネリング素子およびシステムならびにその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 より高性能なトランジスタや集積回路が絶えず要求された結果、シリコンバイポーラおよびCMOSトランジスタやガリウムヒ素MOSFETのような既存の素子の改善、ならびに新たな種類の素子や材料の導入が行われることとなった。特に、素子のサイズを縮小して高周波数性能を高めたことにより、ポテンシャルバリアを通過するキャリアトンネリング現象のような、量子機械的効果(quantummechanical effects)も観察されるようになった。これによって、共鳴トンネリングダイオードのようなこれまでのものにとって代わる素子構造や、このようなトンネリング現象を利用した共鳴トンネリング熱電子トランジスタが、開発されるに至った。

【0003】 共鳴トンネリングダイオードは、導電キャリア(conduction carrier)がポテンシャルバリアを潜り抜けることによって、負の差抵抗(negative differential resistance)を示す部分を有する電流-電圧曲線を生じる2端子素子である。その基本であるエサキダイオードが、高濃度にドーパされたPN接合において、バンド間トンネリング現象(例えば、伝導帯から価電子帯に)を有したことを思い出されたい。別の共鳴トンネリングダイオード構造に、単一バンド内の量子井戸を通じた共

2

鳴トンネリング現象に基づくものがある。AlGaAs/GaAs量子井戸を示す図1を見られたい。更に、マースら(Mars et al)の「AlAs/GaAs二重バリア共鳴トンネリングダイオードの再生可能な成長および応用」(11 J. Vac. Sci. Tech. B 965 (1993))、ならびにオズバィら(Ozby et al)の「110-GHzモノリシック共鳴-トンネリングダイオードトリガ回路」(12 IEEE Elec. Dev. Lett. 480 (1991))は、各々GaAs構造に埋め込まれた2つのAlAsトンネリングバリアを用いて、量子井戸共鳴トンネリングダイオードを形成するものである。量子井戸の厚さは4.5ナノメートル(nm)、トンネリングバリアの厚さは1.7nmとすることができる。図2は、室温における電流-電圧の振舞を示すものである。このような共鳴トンネリング「ダイオード」は対称的であることに注意されたい。図3に示すバイアスを用いると、量子井戸における離散電子レベル(discrete electron level)(サブバンドの底線)が、カソード伝導帯の縁部と整合するので、電子トンネリング現象が容易に発生し、電流は大きくなる。逆に、図4に示すバイアスを用いると、カソード伝導帯が量子井戸レベル間で整合し、トンネリング現象を抑制してしまうので、電流は小さくなる。

【0004】 AlGaAsやGaAsのようなIII-V族半導体以外の、シリコンを基にした半導体において量子井戸を作成する試みでは、主にシリコン-ゲルマニウム合金に焦点を当てていた。例えば、注目すべきシリコンを基にした異種構造に関する会議第2回(Topic Conference on Silicon-Based Heterostructures II)(1992年シカゴ)では、グリュッツマッハーら(Grutzmacher et al)の「低温大気圧での化学蒸着によって付着された非常に狭いSiGe/Si」(J. Vac. Sci. Tech. B 1083 (1993)(10nm幅のSiトンネリングバリアを有する1nm幅のSi<sub>0.75</sub>Ge<sub>0.25</sub>の井戸)、およびセジウィックら(Sedgwick et al)の「大気圧化学蒸着」(11 J. Vac. Sci. Tech. B 1124 (1993)(各々5nm幅のシリコントンネリングバリアと6nm幅のSi<sub>0.75</sub>Ge<sub>0.25</sub>の井戸とを有する、選択的に酸化物窓(oxide window)に成長したSi/SiGe共鳴トンネリングダイオード)のような論文が含まれていた。SiGe/Si界面では、価電子帯オフセットが伝導帯オフセットを大きく超過するので、殆どの研究者が考えるのは、歪み層(strained layer)SiGeを用いた電子トンネリングではなく、正孔トンネリングである。

【0005】 しかしながら、SiGe歪み層は、バンド不連続性が小さい(500meV未満)という、重大な本質的な障害を有する。このため、大きなピーク-バレー間電流差(約5より大きい)が生じるので、室温での動作ができない。更に、歪んだ異種間接合および新たな材料のゲルマニウムを加える場合、製造を可能とするためには、新たな低温製造方法の開発および実施を必要と

(3)

特開平8-46222

3

するが、これは望ましいことではない。

【0006】ツ(Tsu)は、アメリカ合衆国特許第5,216,262号において、単一層の2枚分の厚さのエピタキシャル二酸化シリコンの短周期シリコン/二酸化シリコン超格子で作られた、トンネリングバリアを有する、シリコンを基材とした量子井戸構造について記載している。

【0007】シリコン/シリコン酸化物の界面は、現在シリコン集積回路の多数を占めるCMOSトランジスタ構造の性能の基礎となるものであるので、多くの研究者がこれについての研究を行っている。酸化物の単分子層の成長および分析は、もはやめずらしいものではない。例えば、オーミら(Ohmi et al)の「超清浄酸化によるシリコン表面上の酸化物超薄膜」(60 Appl. Phys. Lett. 2126 (1992))、ハットリ(Hattori)の「薄いSiO<sub>2</sub>およびSi/SiO<sub>2</sub>界面の高解像度X線光電子放出スペクトル分光法による研究」(11 J. Vac. Sci. Tech. B 1528 (1993))、およびセイブルら(Selple et al)の「走査式トンネリング顕微鏡法によって観察された、Si(111)7x7表面の高温酸化およびエッチング」(11 J. Vac. Sci. Tech. A 1649 (1993))がある。オーミらの論文では、300°Cでシリコンウェハ上に形成された酸化物単一層は、酸化物薄膜に対するフレンケル-ポール(Frenkel-Poole)放出に関して、標準的熱酸化物よりも優れた酸化物膜の基礎を形成することが観察されている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、少なくとも1つの注入誘電体トンネリングバリアを用いた、シリコンを基にした共鳴トンネリングダイオードおよびトランジスタを提供するものである。

【0009】本発明は、標準的なシリコン処理工程で共鳴トンネリング素子を製造可能であるということを含む技術的利点を有する。

【0010】

【実施例】図5および図6は、全体的に参照番号400で示した第1好適実施例による共鳴トンネリングダイオードを、概略的に(heuristically)示した断面図および平面図であり、シリコンアノード402、二酸化シリコン(「酸化物」)トンネリングバリア404、シリコン量子井戸406、酸化物トンネリングバリア408、シリコンカソード410、アノード金属接点422、およびカソード金属接点420を含む。図8の平面図は、トンネリングバリア404/408および量子井戸406の積層から成るメサ構造430を示す。トンネリングバリア404/408は各々、遷移層を含んで約2nmの厚さであり(概略的に8分子層で非結晶)、約10μm x 20μmの領域である(したがって、図5および図6は現寸に基づくものではない)。量子井戸406は厚さが約4nmである。バリア404/408の厚さは主にトンネリング電流強度に影響を与えるが、量子井戸の

4

幅およびバリアの高さによって得られる共鳴レベルには影響を与えないことを指摘しておく。また、トンネリングバリアの正確な電子および化学的性質は、バリア内で変化する。

【0011】周期的な電位における電子(即ち、アノード402、量子井戸406、またはカソード410の単結晶シリコン内の電子)を記述する波束(wave packet)の拡散(spread)は、大まかに言って、その波束を構成する波形ベクトルの拡散の逆である。したがって、ブリュアンゾーン(波形ベクトルに関するいかなる共鳴にも必要とされる)の寸法に比較して小さい波形ベクトルの拡散では、波束の拡散は、多くの結晶の単純胞(crystal primitive cells)にわたる。シリコンにおける波束の拡散は、7つの単純胞よりも少なくとも約4nm以上大きい。

【0012】4nmという量子井戸406の幅は、量子井戸内の結晶モーメントム(crystal momentum)の量子化成分のために、最も低い伝導副帯の縁部が、伝導帯の縁部よりも約20meV、85meV、200meV、および350meV上になければならないことを暗示するものである。非常に薄い酸化物に対する、シリコン/酸化物界面における伝導帯のオフセットは約2.9eV(厚い酸化物に対する3.2eVに対して)であり、図7~図9は、ダイオード400を通過する電子伝導のバンド図を示す。図7において、ゼロバイアスでは電流は生じない。図8において、ダイオード400に約100mVのバイアスをかけると最初の共鳴ピーク電流が発生する。図9において、ダイオード400に約150mVのバイアスをかけると、最初のバレー電流が生じる。アノード402は、バリア404に接する数nmを除いて、n+がドーピングされ、一方カソード410も、バリア408に隣接する数nmを除いてn+がドーピングされることを指摘しておく。ドーピングする領域をトンネリングバリアから離すことによって、ドーバント原子がトンネリングバリアおよび格子間領域に合体し、不純物に助けられたトンネリング現象が生じるのを回避する。ドーピングされたアノードおよびカソードを用いることによって、アノードとカソードとの間に印加されたバイアスの大部分は、バリアおよび量子井戸との間に現れる。シリコンの誘電係数は酸化物の約3倍であるので、印加される電圧降下は、大まかに言って、1/3が酸化物バリアに、1/3が量子井戸に、そして1/3が酸化物バリアに接するドーピングされていないアノードおよびカソードに分かれる。酸化物の降服電圧(breakdown voltage)は、10MV/cm程度であるので、酸化物バリアを破壊し得る降服電流を避けるためには、トンネルバリアのカソード側の空乏を無視することとして、全二重バリア間で降服電圧を約3ボルト未満に抑えなければならない。

【0013】トンネリングバリア404/408は、酸素イオン注入によって形成される。この酸素イオン注入



(4)

特開平8-46222

5

は、正確な酸素量制御が可能なので、バリアの厚さも正確に制御することができる。シリコン-酸化物界面の薄さは、シリコン中のばらつきに対向する様に酸化物中の酸素の偏析に依存する。

【0014】このように、ダイオード400は、標準的な集積回路の材料、即ちシリコンおよび酸化物のみを用いたシステムにおいて、共鳴トンネリング現象を発生させ、しかも室温で動作することができる。

【0015】製造

図10~図13は、ダイオード400の製造方法の第1実施例を断面図で示すものであり、以下のステップから成る。

【0016】(1) 厚さ25ミル、直径約10センチメートルで、(100)方向に配向したシリコンウェハ600を用意する。アンチモニの現場ドーピングのためにスチビン(SbH<sub>3</sub>)を用いてジクロロシランを分解することにより、LPCVD(低圧化学蒸着)反応器内で、ウェハ600上に厚さ1μmのシリコン602のn+層をエピタキシャル成長させる。ジクロロシランの前にスチビンの流れを止めて、層602の上側部分(約50~60nm)へのドーピングを最少に抑えることも可能であることを指摘しておく。次に、層602上に厚さ100nmの酸化物層604を成長させる。これによって層602の約45nmが消費され、ドーピングが最少に抑えられ、シリコンに隣接する約10nmの酸化物604が残る。図10を参照すると、このドーピングが最少に抑えられた副層(sublayer)が606で示されている。酸化物604は注入用硬質マスクとしてのみ機能するものであり、窒化シリコンまたはチタン-タングステンのような他の適当な物質のいずれかを代わりに用いてもよいことを指摘しておく。更に、ダイオード400はメサ構造を有するので、硬質マスクは、実際には、ダイオードの製造中にウェハの他の領域を保護するためにのみ必要とされる。

【0017】(2) フォトレジストをスピンオンし、約15μm x 25μmの開口を規定するようなパターンを形成する。次に、このパターンニングされたフォトレジストをエッチング用マスクとして用い、HF/NH<sub>4</sub>F溶液を用いて露出されている酸化物604にエッチングを行う。HF/NH<sub>4</sub>Fによるエッチングと水による洗浄で、一価水酸化物(monohydride)表面層を形成することにより、酸化物のないシリコン表面を安定化する。開口の寸法はさほど厳密ではないので、このエッチングが等方性であることは問題にはならない。次に、アセトンでフォトレジストを除去し、再びHF/NH<sub>4</sub>Fと水で洗浄することにより、シリコン表面を安定化させる。

【0018】(3) イオン注入器(高真空)内にウェハ600を挿入し、1KeV、供与量約1 x 10<sup>16</sup>原子/cm<sup>2</sup>、およびウェハ温度約600°Cで、酸素を注入する。チャネルリング(channeling)を制限するためにウェ

6

ハ600を約7度傾けた場合、酸素原子の投影範囲(projected range)が約2.2nm、投影ストラグル(projected straggles)が約1.8nm、そして横断方向ストラグル(transverse straggles)が多少大きく約1.8nmとなる。ウェハ温度を高くすることによって、注入(implantation)中の連続アニールが保証されるので、シリコンの上表面は単結晶となる。図11を参照すると、注入された酸素が領域610で示されている。注入は酸素量の制御を可能とするので、注入を行わない好適実施例では必要なプロセスの制御を行うことなく、トンネリングバリアを目標の厚さに形成することができる。

【0019】(4) 1200°C、不活性雰囲気において1時間ウェハ600をアニールする。アニールの間、注入された酸素は、表面から2.2nm下の注入酸素ピーク濃度位置を中心とする埋め込み酸化物層に分離する。90%の酸素がこの酸化物層に分離したとすると、酸化物層の厚さは約2nmとなり、最終的にダイオード400のトンネリングバリア408が形成される。酸素の中には、SiO<sub>2</sub>のような形で、表面からの蒸発によって失われるものもあることを指摘しておく。結果的に得られたアニール後の構造は、厚さ2nmの酸化物上に厚さ約1nmの単結晶シリコンを有する。また、この酸化物は単結晶シリコン上にある。代替案として、1400°C以上の高温(10秒)熱アニール処理(thermal annealing)を用いることによって、良好な酸素の分離、および質の高いシリコン-酸化物界面を保証することができる。また、アンチモニのドーパントは拡散性が低いので、このドーパントはトンネリングバリアから離間して保持することができる。ドーパントがトンネリングバリアに侵入すると、欠陥によって助けられたトンネリングが起り、共鳴トンネリングの共鳴の鋭敏さが失われることになる。

【0020】(5) この厚さ1nmのシリコンは、第2の酸化物トンネリングバリアの成長を支持するには薄すぎるので、ウェハ600をCVD反応器に挿入し、SiCl<sub>4</sub>とH<sub>2</sub>から約8nmのエピタキシャルシリコンを成長させる。この反応を900°Cで行えば、約15nm/分の速度でシリコンのみが成長する。実際に、ステップ(3)のアニールは、エピタキシャル成長のためにSiCl<sub>4</sub>を注入する前に、CVD反応器内で行うことも可能である。エピタキシャル成長でも、酸化物604上にポリシリコンが堆積する。図12を参照すると、酸化物604上に、厚さ2nmの酸素注入酸化物618、7nmの単結晶シリコン624、およびポリシリコン626が示されている。エピタキシャル成長の後、HF/NH<sub>4</sub>Fと水でウェハ600を洗浄して、シリコン624の表面を安定化する。エピタキシャル成長の速度は制御可能であり、塩化物および水素の濃度を制御することにより、反応を逆方向に進めてシリコンをエッチングすることも可能であることを指摘しておく。全体的な反応は

(5)

特開平8-46222

7

次の式で表されることを思い出されたい。

【数1】



用いるガスを制御することによって、反応をいずれの方向にも進ませることができる。

【0021】(6)ステップ(3)で述べたように、1 KeV、供与量約 $1 \times 10^{16}$ 原子/cm<sup>2</sup>、およびウェハ温度約800℃で酸素の注入を繰り返す、ピーク酸素濃度がシリコン624内約2.2 nmのところにある、酸素濃度領域を形成する。次にステップ(4)のアニールを繰り返す、酸素を酸化物層614に分離する。酸化物層614は、約2 nmの厚さを有し、シリコン表面から約2.2 nm下を中心とする。したがって、酸化物614は、厚さ約1 nmのシリコン頂部層612と、酸素を注入された酸化物層614および618の間の厚さ約4 nmのシリコン層618とに、シリコン624を分割することになる。図13は、ポリシリコン626内の酸素を注入された酸化物も示している。このようにして、酸素注入量によって厚さを制御された、2つの酸化物トンネリングバリア614および616が形成され、これらトンネリングバリア内のシリコン量子井戸の厚さは、低速エピタキシャル成長によって制御されている。

【0022】(7)ステップ(5)のエピタキシャルシリコン成長を繰り返すが、シリコン614上に厚さ500 nmのシリコン層が成長するまで、成長を継続し、現場でn-型ドーパント(スチピンによるアンチモン)を加える。次に、フォトレジストをスピンオンし、トンネリングバリア614~618および量子井戸618のメサ中央に、10 μm x 20 μmの領域を規定するようにパターンニングする。そして、フッ化炭素を用いてプラズマエッチングを行い、酸化物とポリシリコンの双方を除去し、図5および図6にあるような、トンネリングバリアと量子井戸を含むメサを形成する。メサの側壁にパシベーションを形成するために、短い熱酸化処理を行ってもよいことを指摘しておく。

【0023】注入を用いる実施例による他の製造方法 第2実施例によるダイオード400の製造方法は、注入エネルギーを約3 KeVにすることを除いて、第1好適実施例のステップ(1)~(3)から開始する。これは、ピーク濃度を表面から約6 nm下に、そして投影ストラグルを約5 nmとする。ここでも、高温アニールによって、表面から約6 nm下を中心とする厚さ約2 nmの酸化物層に酸素を分離する。第1好適実施例よりもストラグルがかなり大きいので、アニール温度を高くするか、或はアニール時間を長くする必要がある。酸化物層上に結果的に得られるシリコンは、厚さが約5 nmとなる。

【0024】次に、シリコンの表面に厚さが2 nmの酸化物層を、以下のようにして成長させる。まずHF/NH<sub>4</sub>F溶液中で洗浄して、ウェハ600が空気と接触する時に成長する約1.4 nmの自然酸化物を除去し、次

8

にイオン除去水(deionized water)で洗浄することにより、ウェハ600を洗浄する。HF/NH<sub>4</sub>Fによる洗浄は、一価水酸化物(monohydride)表面層を形成することにより、酸化物のないシリコン表面を安定化するものである。次に、ウェハ600をファーネスに挿入し、酸素のないアルゴン雰囲気中で300℃に加熱し、次に水分のない酸素雰囲気中で300℃でウェハ600を酸化させる。これによって水素を脱離させ、酸化物の単一層を成長させる。次に、酸化物の単一層の成長の後、酸素のないアルゴン雰囲気中でウェハを900℃の成長温度に加熱し、次に十分な酸素を注入することにより、約2 nmの酸化物を成長させる。

【0025】最後に、最上部の酸化物上に、アノードとして機能する導体(チタン-タングステンのような)を付着する。図14を参照すると、シリコンウェハ710、厚さ2 nmのトンネリング酸化物708、厚さ4 nmのシリコン量子井戸706、厚さ2 nmのトンネリング酸化物704、およびシリコンアノード702が示されている。再び、フォトレジストによるマスキングとエッチング、およびカソード接点の形成によって、最終的なメサダイオード構造を完成する。以下の実施例は、アノードのために酸化物704上に単結晶シリコンを形成する方法を示すものである。

【0026】格子トンネリングダイオード

図15は、好適実施例による共鳴トンネリングダイオード800の断面図を示す。ダイオード800は、ダイオード400の変形であり、格子構造を有する上側酸化物トンネリングバリア804を、シリコンアノード802、シリコン量子井戸806、酸化物トンネリングバリア808、シリコンカソード810、ならびに、アノードおよびカソード用金属接点と共に含むものである。図16~図18は、トンネリング酸化物804として可能な種々の格子の平面図を示す。格子は約20 nmの周期、および約4 nm未満の分離部を格子開口として有する。周期的な電位内の電子(即ち、アノード802、量子井戸806、またはカソード810の単結晶シリコン内の電子)を記述する波束の拡散は、大まかに言って、その波束を構成する波形ベクトルの拡散の逆である。したがって、ブリュアンゾーン(波形ベクトルに関するいかなる共鳴にも必要とされる)の寸法に比較して小さい波形ベクトルの拡散では、波束の拡散は、多くの結晶の単結晶にわたる。シリコンにおける波束の拡散は、7つの単結晶よりも少なくとも約4 nm以上大きい。トンネリングバリア酸化物804における開口の各々の直径は、せいぜい4 nmに過ぎず、或はそれよりも小さいこともある。したがって、トンネリングバリア804は、電子(波束)にとっては、連続で突入可能な開口はないものとして現われる。

【0027】ダイオード800は、以下のように、第2好適実施例を変更することによって、製造可能である。

(6)

特開平8-46222

9

第2の酸化物を約4 nmの厚さに成長させるステップまで、前記第2好適実施例による方法を実行する。次に、ウェハをイオンビームリソグラフィ機械に挿入し、20 KeVのプロトンビーム（水素イオン）を用いて、直径4 nmの開口を、図16～図18に示したような格子パターンに形成するように、酸化物を最上部の酸化物から除去する。イオンビームを4 nm未満のスポットサイズに合焦し、このイオンビームによってウェハ上でラスタスキャンを行う。このビームは何にも整合する必要はなく、直径4 nmの円を除外するのに十分な狭い開口のパターンであれば、どのようなものを生成してもよいことを指摘しておく。イオンビーム機械内部の低圧によって、スパッタリングで除去されない領域から、SiO<sub>2</sub>の形状の酸化物を最上部からほぼ1層分脱離する。SiO<sub>2</sub>の再付着は最少に抑えられる。実際、低圧における蒸着によってほぼ単一層分のSiO<sub>2</sub>が失われ、スパッタリングされた酸化物の開口の下にあるシリコンも、水蒸気の形成によって、スパッタリングにより除去される。ビームエネルギーが低いので、結晶の損傷はさほど厳しくなく、後の温度サイクルでこの損傷をアニールによって取り除く。図19を参照すると、波状線で表わした結晶の損傷、ならびにシリコン基板1010、酸素が注入されたトンネリングバリア1008、シリコン量子井戸1006、および開口1020を有する成長した酸化物トンネリングバリア1004が示されている。

【0028】次に、イオンビーム機械からウェハを取り出し、再びHF/NH<sub>4</sub>Fに水を加えた洗浄材で洗浄し、格子状酸化物1004の開口1002によって露出されたシリコン上に成長した自然酸化物を除去する。これはまた、約2 nmの酸化物1004も除去し、厚さが所望よりもわずかに2 nm多いだけのトンネリングバリアのみを残す。ここでも、HF/NH<sub>4</sub>Fによる洗浄で、水酸化物の単層を形成し、酸化物1004の開口によって露出された酸化物のないシリコン表面を安定化する。次に、ウェハを分子ビームエピタキシー（MBE）成長室に挿入し、水素を脱離させ、800°C以上の短い温度サイクルで、イオンビームによる結晶の損傷をアニールによって除去し、次にドーパされていないエピタキシャルシリコンを500°Cで成長させる。短い高温サイクルは、酸化物を多量に蒸着させることなく、残留する結晶の損傷をアニールで取り除くもので、通常のMBEによる自然酸化物の脱離では、1000～1250°Cを用いる。エピタキシャル成長は、酸化物の開口1020によって露出されたシリコン上で開始し、最終的に酸化物1004を横切って横方向に広がる。酸化物1004上のシリコンが厚さ8 nmになるまで成長を続ける。次に、アンチモンまたは砒素またはリンのビームをシリコンビームに加えることによって、ドーパされたシリコンの成長に切り換える。または、ウェハをMBEシステムから取り出し、LPCVDのMOCVDによって、ドー

10

パされたシリコンのエピタキシャル層を成長させる。

【0029】シリコンの成長の後、フォトリソグラフィによるパターンニングおよびエッチングを行って、メサ構造を形成すると共に接点金属を付着し、ダイオードを完成させる。

【0030】通常、高温分離アニール（high temperature segregation anneal）の間、酸素を注入された酸化物が全体的に、外見上開口を有するようにつぶつぶのある（lumpy）層になる、即ち、格子状酸化物1004のように見えることを指摘しておく。格子状酸化物トンネリングバリアに関して論じたように、つぶつぶのある層は、開口が全て十分小さく、トンネリングではない直接的な電子の伝導を防止できるのであれば、トンネリングバリアとして適当に機能する。実際、酸素の注入は均一ではなく、偏った分離を助長するが、これはより効率的であり、よりよい酸化物/シリコンインターフェースをもたらす。実際、つぶつぶのある層では、平均的な層の厚さは、同等の均一層よりも大きく、しかも有効なトンネリングバリアの高さおよび厚さを同一である。

【0031】二重注入トンネリングバリア

第3好適実施例によるダイオード400の製造方法では、異なるエネルギーで2回の注入を行い、量子井戸の成長を回避する。具体的には、ここでも、約3.5 KeVの注入エネルギーを用いて、ピーク酸素濃度を表面より約8 nm下に位置付け、投影ストラグルを約8 nmにすることを除いて、第1実施例によるダイオード400の製造方法のステップ（1）～（3）に従う。次に、不活性雰囲気において急速熱アニール処理を適用し、表面領域付近の温度を急速に1400°Cに上昇させて、表面から約8 nm下を中心とする厚さ2 nmの酸化物層内に酸素を分離する。次に、第1好適実施例のステップ（3）のように、再び酸素を注入し（供与量約 $1 \times 10^{18} / \text{cm}^2$ 、および約1 KeVのエネルギー）、表面から約2.2 nm下にピーク酸素濃度があり、ストラグルが約1.6 nmの酸素領域を構成する。次に、再び急速熱アニールによって、浅い酸素を厚さ2 nmの第2酸化物層内に分離する。この層は、表面から約2 nm下を中心とする。この急速熱アニール処理は、表面から8 nm下の酸化物を改善するだけである。この結果、基板上の二重バリア（4 nmの単結晶シリコン量子井戸の各側の2 nmの酸化物トンネリング層）上に、約1 nmの単結晶シリコンが得られる。この1 nmのシリコンの頂部に、エピタキシャルシリコンまたは他の導体のいずれかを付着し、ダイオードのアノードを形成することができる。

【0032】第3実施例

図20は、第3実施例によるシリコン/酸化物共鳴トンネリングダイオード1100の断面図を示す。この共鳴トンネリングダイオード1100は、メサ型アイソレーション（mesa isolation）ではなく酸化物アイソレーション（oxide isolation）を有する点で、ダイオード400



(7)

特開平8-46222

11

および800とは異なっている。実際、ダイオード1100は、ダイオード400またはダイオード800のいずれかの工程に沿って製造し、最後のメサエッチングを、マスキングを用いた熱酸化または酸素の注入による分離用酸化物1150の形成で置き換えればよい。かかる熱酸化は、注入した酸素をトンネリングバリアに分離するためのアニールと組み合わせたり、或はこれを強化することもできる。それ以外では、酸化物トンネリングバリア1104/1108およびシリコン量子井戸1106ならびにシリコンアノード1102およびカソード1110は、ダイオード400またはダイオード800のいずれかの対応する部分と同じ特性を有する。

#### 【0033】多ピーク共鳴

単に好適実施例の構造上にトンネリングバリアおよび量子井戸を更に成長させることにより、好適実施例を更に多数の直列量子井戸に展開して、多数の共鳴ピークを有する共鳴トンネリングダイオードを形成することができる。実際、連続的に接する量子井戸とトンネリングダイオードを成長させることによって、従来の技術で引用したツの特許に類似した、超格子構造を得ることができる。

#### 【0034】応用

前記好適実施例のダイオードは、図21～図23に示されたメモリセルのような、種々の構造に組み込むことができる。具体的には、図21はスタティックランダムアクセスメモリ(SRAM)セル1200を概念的に示し、ワード線1212上の電圧によって制御されるシリコン電界効果トランジスタの通過ゲート1208によってビット線1210に結合された、直列の共鳴トンネリングダイオード1202および1204を含んでいる。RTD1202はRTD1204の負荷として機能する。セル1200のノード1206の双安定性は、各RTDの電流バレーよりも少し大きく設定されたバイアス電圧V<sub>dd</sub>から得られるので、一方のRTDはそのバレーにおいて動作し、他方のRTDは小さなバイアスで動作する。図22は、RTD1202～1204に対する電流-電圧曲線を重ね合わせて示したものであり、各RTDは図2に示した特性を有する。交差点(ノード1206上のV<sub>dd</sub>に近い電圧(高)に対する対と、ノード1208上の電圧(低)に対する対)は、安定な直列動作点を示す。そして、ノード1206を高または低に遷移させる大きな駆動源によって、通過ゲート1208を介してノード1206をアクセスすることにより、セル1200を所望の安定状態にすることができる。一方、センス増幅器によって通過ゲートを介してノード1206にアクセスすることにより、中断することなくセルの状態を検出することができる。勿論、図2に示したものよりもRTDのピーク対バレー比が大きければ、それぞれV<sub>dd</sub>および0により近い安定した高および低の電圧を、ノード1206に形成することができる。

12

【0035】図23は、単一のシリコン電界効果トランジスタと好適実施例のRTDとを用いた、図21の構造を斜視図で示したものである。電界効果トランジスタのドレイン上にRTDを並列配置することにより、メサ形にエッチングしてRTDの位置を規定すると同時に、製造も可能となることを指摘しておく。

#### 【0036】変更および利点

前記好適実施例は、エピタキシャル成長のためのバリア層の開口およびこのような共鳴トンネリング異種構造による、アノード、カソード、および量子井戸層のエピタキシャル整合の1つ以上の特徴を保持しつつ、多くの方法で改造することができる。

【0037】例えば、トンネリングバリアおよび量子井戸の寸法および格子パターンを変えることができる。より高い電流に対してトンネリングバリアの薄くしたり、トンネリングバリアの厚さを変化させたり、共鳴レベルを上下に調節するために量子井戸の厚さを変えることもできる。開口の直径が大きすぎることがなければ、酸化物の格子パターンを変えたり、不規則(非周期的)にすることもできる。イオンビームによって酸化物を除去しトンネリングバリアの格子を形成する際、ヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、またはキセノンのような不活性ガスイオンを用いることもできる。これらは、選択可能なモーメントム転送効率(selectable momentum transfer efficiency)のために、質量の大きなイオン(larger mass ion)を発生すると共に、蒸着する中性生成物を生成する。共鳴トンネリングダイオードをエミッタに埋め込み、シリコン-ゲルマニウムベースを用いた異種接合バイポーラトランジスタや、共鳴トンネリングダイオードをエミッタに埋め込んだ同種接合バイポーラトランジスタを製造することもできる。

【0038】酸素と窒素との注入によって、酸窒化物(oxy-nitride)のような他のトンネリングバリア材料を形成することもできる。シリコン-ゲルマニウム化合物は、基板またはエピタキシャル成長、或は双方に用いることができる。

【0039】注入によるトンネリングバリア酸化物は、標準的なシリコン/酸化物材料系で共鳴トンネリング構造が得られるという利点がある。更に、トランジスタや回路において、共鳴トンネリング構造は、単位面積当たり動作する論理回路やメモリの量を増大させるという利点がある。例えば、従来のバイポーラトランジスタのエミッタを共鳴トンネリング素子で構成した共鳴トンネリングバイポーラトランジスタを用いて全加算器回路を構成した場合、トランジスタ数は通常の1/3、そしてゲート遅延も従来の技術の1/3に減少した。

【0040】以上の説明に関して更に以下の項を開示する。

(1) 共鳴トンネリングダイオードの製造方法であって、(a) 半導体物質層を設けるステップと、(b) 第



(8)

特開平8-46222

13

1 供与量の種を前記層に注入するステップと、(c) 前記供与物を、前記層内に位置する第1トンネリングバリアに分離するステップと、(d) 前記層内に前記第1トンネリングバリアから離間して第2トンネリングバリアを形成することによって、前記第1および第2トンネリングバリア間に量子井戸を形成するステップと、から成ることを特徴とする方法。

(2) 第1項において、(a) 前記半導体物質はシリコンであり、(b) 前記種は酸素であり、(c) 前記第1トンネリングバリアは酸化シリコンである、ことを特徴とする方法。

(3) 第1項において、

(a) 請求項1のステップ(d)の前記第2トンネリングバリアの形成は、(i) 前記第1トンネリングバリアに隣接する前記層の表面に、ある量の前記半導体物質を加えるサブステップと、(ii) 前記層に第2供与量の第2の種を注入するサブステップと、(iii) 前記第2の供与量を前記第2トンネリングバリアに分離するサブステップとを含むことを特徴とする方法。

(4) 第1項において、(a) 請求項1のステップ

(d)の第2トンネリングバリアの形成は、(i) 前記層に第2供与量の第2の種を注入するサブステップと、(ii) 前記第2の種を前記第2トンネリングバリアに分離するサブステップとを含むことを特徴とする方法。

(5) 第4項において、(a) 前記第2の種は酸素であり、(b) 前記第1供与量と前記第2供与量とは等しい、ことを特徴とする方法。

【0041】(6) 共鳴トンネリングダイオードの製造方法であって、(a) 半導体物質層を設けるステップと、(b) 前記層に第1供与量の種を注入するステップと、(c) 前記供与量を、前記層内に位置する第1トンネリングバリアに分離するステップと、(d) 前記第1トンネリングバリアに隣接する前記層の表面に、前記第1トンネリングバリアから離間して、第2トンネリングバリアを形成することにより、前記第1および第2トンネリングバリア間に量子井戸を形成するステップと、から成ることを特徴とする方法。

(7) 第6項において、(a) 前記半導体物質はシリコンであり、(b) 前記種は酸素であり、(c) 前記第1トンネリングバリアは酸化シリコンで作られる、ことを特徴とする方法。

(8) 第7項において、(a) 請求項6のステップ

(d)の前記第2トンネリングバリアの形成は、前記表面上に酸化シリコンを成長させ、次に酸成長させた酸化シリコン上に端子を形成することを含むことを特徴とする方法。

(9) 第7項において、

(a) 請求項6のステップ(d)の前記第2トンネリングバリアの形成は、(i) 前記表面上に酸化シリコンを成長させるサブステップと、(ii) 前記成長させた酸化シリ

14

コンに少なくとも1つの開口を形成するサブステップと、(iii) 前記少なくとも1つの開口内および前記成長させた酸化シリコン上にシリコンをエピタキシャル成長させるサブステップとを含むことを特徴とする方法。

【0042】(10) (a) 第1端子と、(b) 前記第1端子に隣接する第1トンネリングバリアと、(c) 前記トンネリングバリアに隣接する量子井戸と、(d) 前記量子井戸に隣接する第2トンネリングバリアと、

(e) 前記第2トンネリングバリアに隣接する第2端子と、から成り、(f) 前記第1端子の前記第1トンネリングバリアとの界面は、前記第1端子からの物質の前記第1トンネリングバリアへの分離によって形成されることを特徴とする共鳴トンネリングダイオード。

(11) 請求項10において、(a) 前記第1端子はシリコンで作られ、(b) 前記第1トンネリングバリアは酸化シリコンで作られ、(c) 前記物質は酸素である、ことを特徴とするダイオード。

(12) 第10項において、(a) 前記第2端子の前記第2トンネリングバリアとの界面は、前記第1端子からの物質の前記第1トンネリングバリアへの分離によって形成されることを特徴とするダイオード。

【0043】(13) シリコンの量子井戸(406)と酸化シリコンのトンネリングバリア(404、408)とで構成される共鳴トンネリングダイオード(400)。トンネリングバリアは、注入された酸素を酸化物層に分離することによって形成されることを特徴とする。

【0044】関連出願に対する引用

本特許出願は、本願と譲受人が同一である、1993年10月29日に出願された米国特許出願第08/145,267号の一部継続出願である。

【図面の簡単な説明】

【図1】公知の共鳴トンネリングダイオードのバンド図。

【図2】電流-電圧特性を示す図。

【図3】公知の共鳴トンネリングダイオードのバンド図。

【図4】公知の共鳴トンネリングダイオードのバンド図。

【図5】第1好適実施例による共鳴トンネリングダイオードを示す断面図。

【図6】第1好適実施例による共鳴トンネリングダイオードを示す平面図。

【図7】第1好適実施例のダイオードに種々のバイアスをかけた場合のバンド図。

【図8】第1好適実施例のダイオードに種々のバイアスをかけた場合のバンド図。

【図9】第1好適実施例のダイオードに種々のバイアスをかけた場合のバンド図。

【図10】第1好適実施例による製造方法の一製造工程

(9)

特開平8-46222

15

を示す断面図。

【図11】第1好適実施例による製造方法の一製造工程を示す断面図。

【図12】第1好適実施例による製造方法の一製造工程を示す断面図。

【図13】第1好適実施例による製造方法の一製造工程を示す断面図。

【図14】他の好適実施例を示す断面図。

【図15】他の好適実施例を示す断面図。

【図16】格子状トンネリング酸化物のパターンを示す 10 図。

【図17】格子状トンネリング酸化物のパターンを示す 図。

【図18】格子状トンネリング酸化物のパターンを示す 図。

【図19】他の好適実施例による方法を示す断面図。 \*

16

\* 【図20】他の好適実施例によるダイオードを示す断面図。

【図21】好適実施例のダイオードをメモリセルに適用した場合を示す図。

【図22】図21の実施例の電流電圧特性図。---

【図23】図21の実施例の構造を示す斜視図。

【符号の説明】

400 共鳴トンネリングダイオード

402 シリコンアノード

404 トンネリングバリア

406 シリコン量子井戸

408 トンネリングバリア

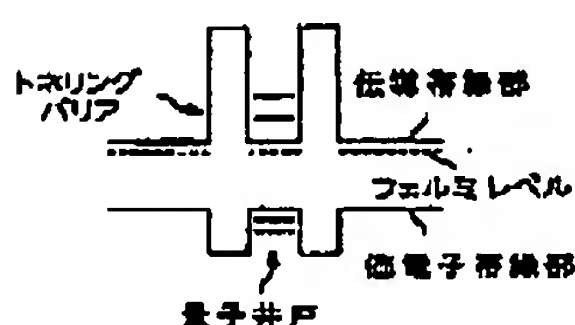
410 シリコンカソード

422 アノード金属接点

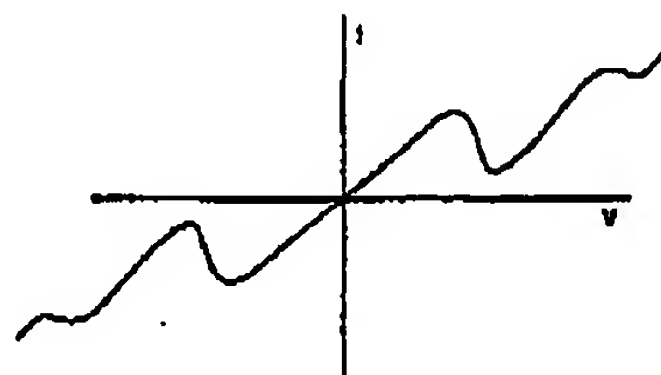
420 カソード金属接点

430 メサ構造

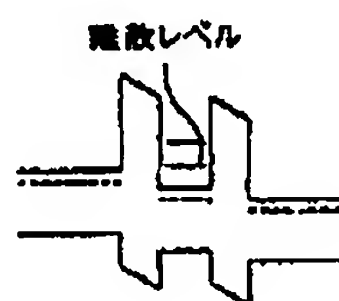
【図1】



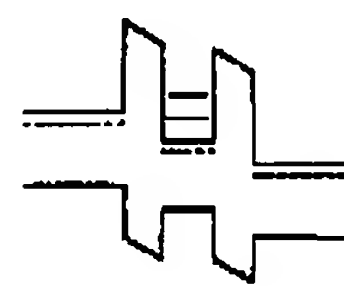
【図2】



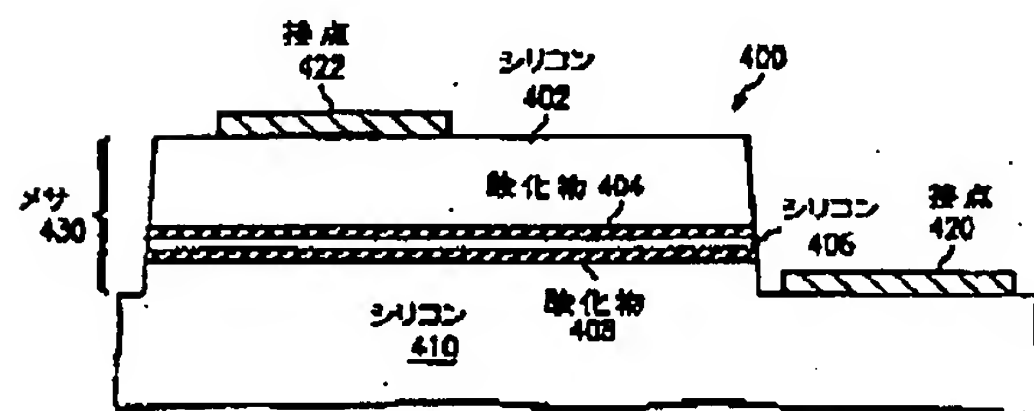
【図3】



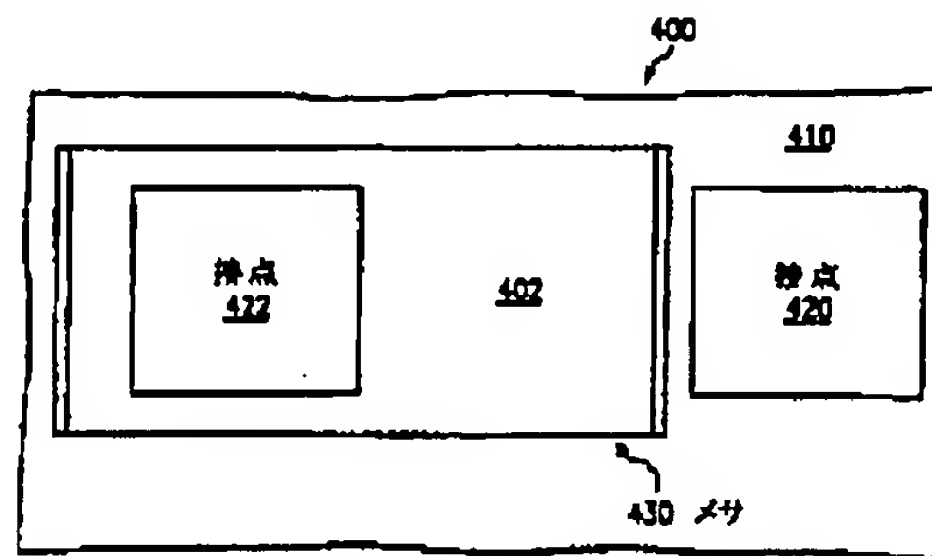
【図4】



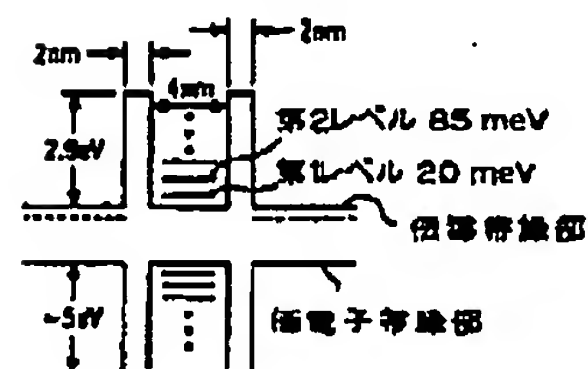
【図5】



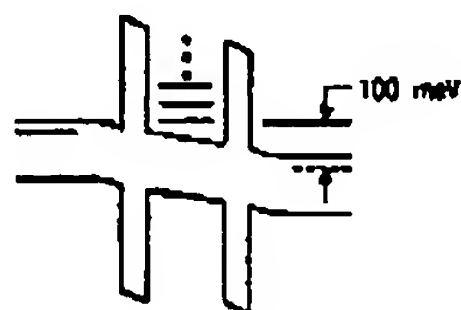
【図6】



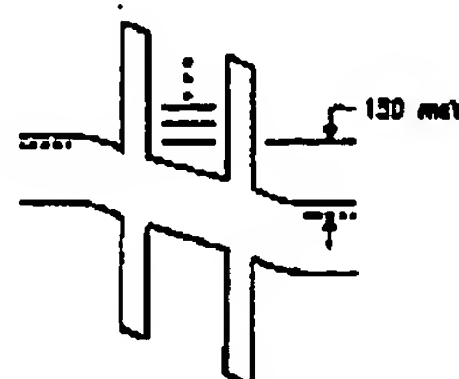
【図7】



【図8】



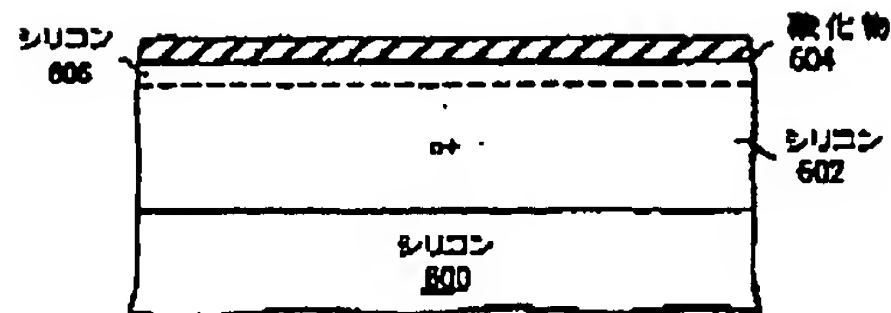
【図9】



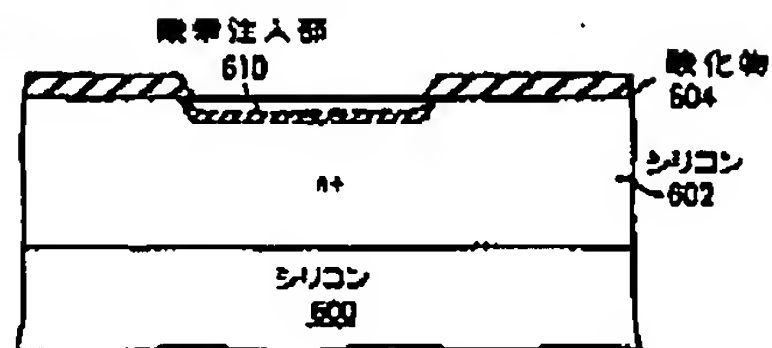
(10)

特開平8-46222

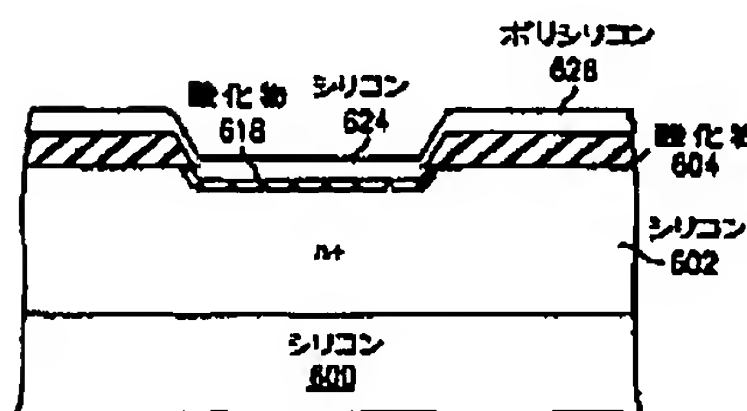
【図10】



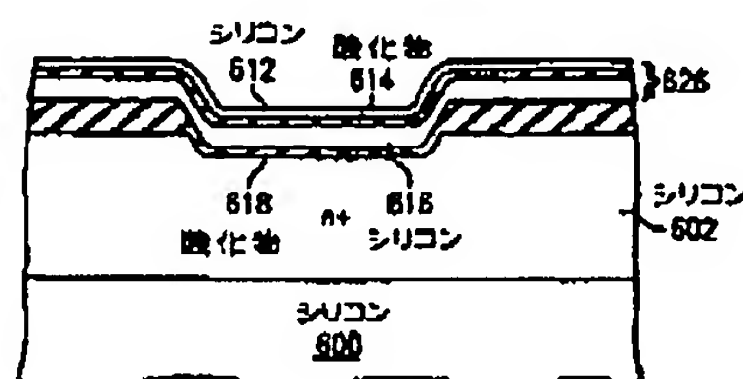
【図11】



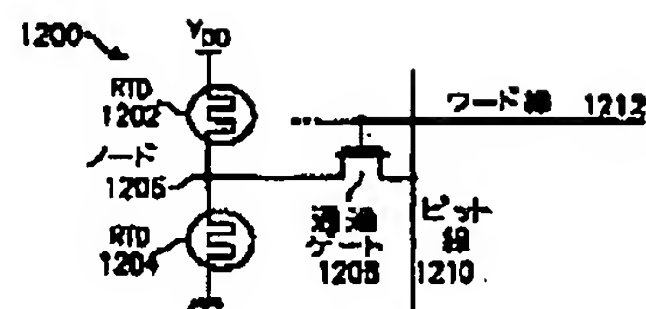
【図12】



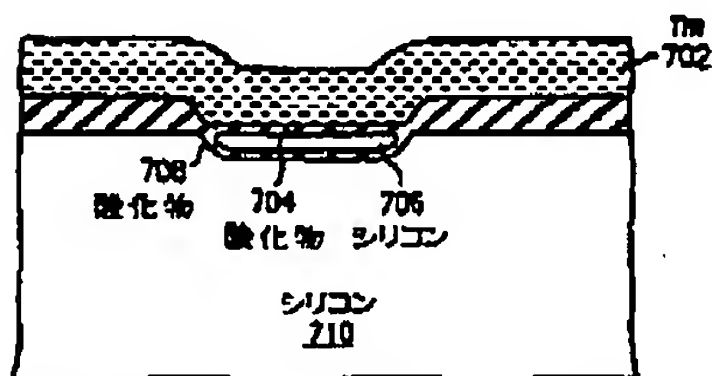
【図13】



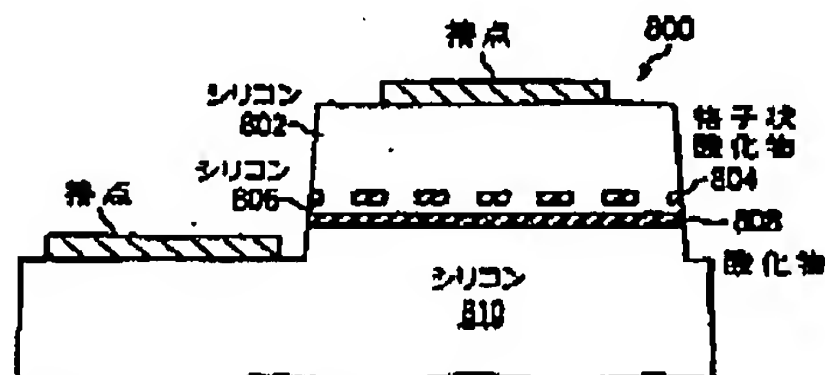
【図21】



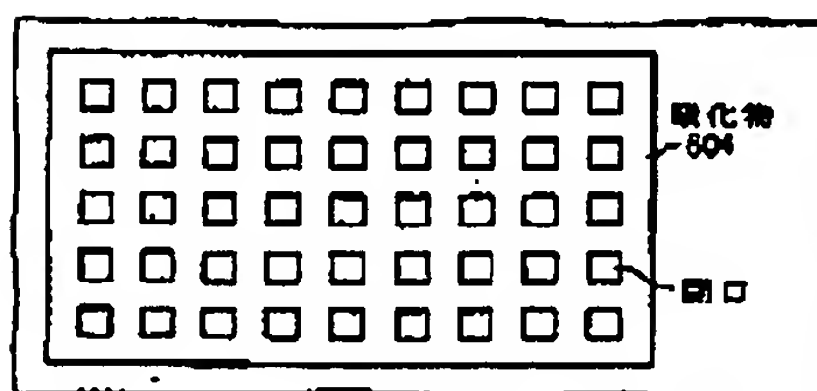
【図14】



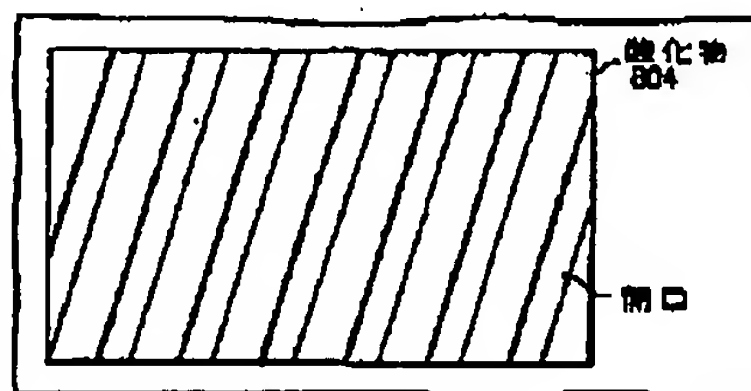
【図15】



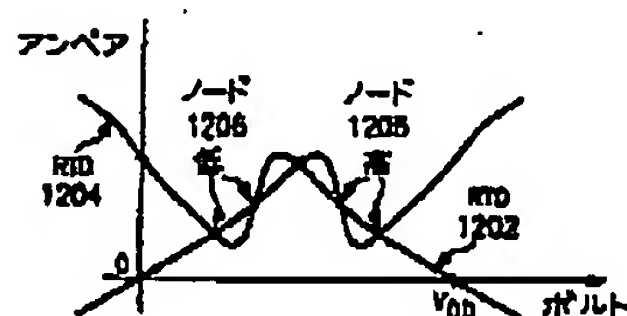
【図16】



【図17】



【図22】

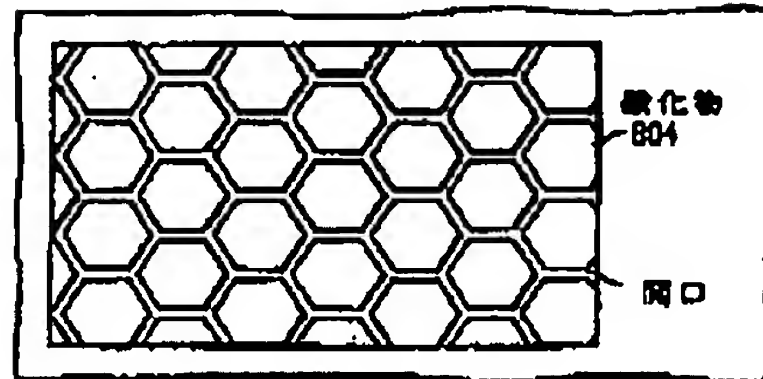




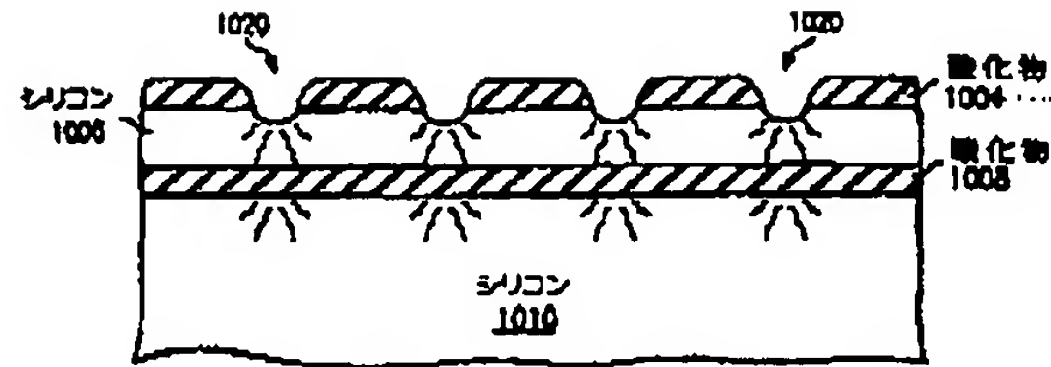
(11)

特開平8-46222

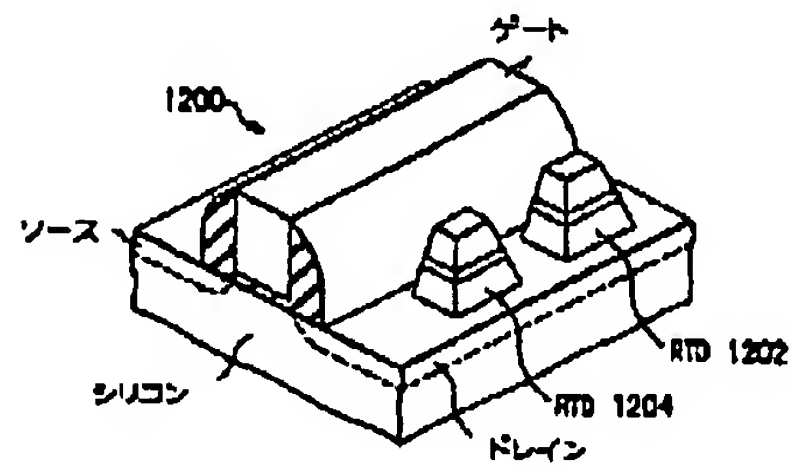
【図18】



【図19】



【図23】



【図20】

